

Record Display Form

Page 1 of 1

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Sample Collection

P.12

L2: Entry 11 of 13

File: DWPI

Jul 4, 1978

DERWENT-ACC-NO: 1978-57571A

DERWENT-WEEK: 197832

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent, heat-shrinkable polyolefin film prodn. - by forming blend of high and low melting resins as tube or sheet, irradiating and drawing

PRIORITY-DATA: 1976JP-0150814 (December 17, 1976)

Search Selected

Search All

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 53075278 A</u>	July 4, 1978		000	
<input type="checkbox"/> <u>JP 82034085 B</u>	July 21, 1982		000	

INT-CL (IPC): B29D 7/24; C08J 7/10; C08L 23/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53075278A

BASIC-ABSTRACT:

A polyolefin resin blend consisting of ≥ 1 high melting resin and ≥ 1 low melting resin with the blend ratio of 10:90-45:55 and with the difference in melting point between the two being 10-80 degrees C, is formed into sheet or tube of thickness 100-1500 μ u.

The sheet or tube is irradiated with ionising radiation to a gel ratio of 10-80% and is drawn in machine or crosswise direction for orientation at a temp. below the m.pt. of the high melting resin and higher by ≥ 5 degrees C than that of the low melting resin. The elongation ratio is 3-15 (4-10). The stretched film is cooled rapidly to a temp. lower by 5 degrees C than the m.pt. of the low melting resin pref. within 30 seconds after the start of drawing.

The polyolefin resins are e.g. low and high density polyethylenes, polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, ionomer resin, syndiotactic 1,2-polybutadiene, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene copolymer and ethylene-ethyl acrylate copolymer. The film shows a shrinkage percentage-temp. curve gentler than that of the conventional olefinic shrinkable film. It is also excellent in transparency and has a high shrinkage stress.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-75278

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)7月4日
B 29 D 7/24 25(5) K 4 6613-37 発明の数 1
C 08 J 7/10 25(1) C 111.8 6358-48 審査請求 未請求
C 08 L 23/00 25(5) K 124 6365-47

(全 6 頁)

⑭熱収縮性フィルムの製造方法

⑮特 願 昭51-150814
⑯出 願 昭51(1976)12月17日
⑰発 明 者 井上正
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭ダウ株式会社内
同 藤田升符
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭ダウ株式会社内
⑱発 明 者 桑原積
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭ダウ株式会社内
⑲出 願 人 旭ダウ株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目1
番2号
⑳代 理 人 弁理士 三宅正夫

明 細 書

1 発明の名称

熱収縮性フィルムの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一種の高融点樹脂と低融点樹脂との重量比が10〜45対90〜55であり、かつそれら樹脂の融点差が10〜35℃であるポリオレフィンブレンド樹脂をシート又はチューブ状に成形押出成形し、該成形物をゲル分率が10〜80%になるようにイオン化放射線照射し、ついで高融点樹脂の融点以下、低融点樹脂の融点の5℃以上の温度範囲で少なくとも一方向に延伸することを特徴とする熱収縮性フィルムの製造方法。

(2) シート状又はフィルム状成形物の厚さが100〜1,500μmである特許請求の範囲第1項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(3) 延伸倍率が5〜15である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(4) 延伸倍率が4〜1.0である特許請求の範囲第

1項又は第2項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(5) 延伸係数に冷却する特許請求の範囲第1項をいし第4項のいずれかに記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

3 発明の詳細を説明

本発明は、新規な熱収縮性フィルムの製造法に關し、更に詳しくは、従来のポリオレフィン系熱収縮性フィルムよりも、熱収縮率・収縮量・肉厚の順さがゆるやかなポリオレフィン系熱収縮性フィルムの製造方法に關するものである。

熱収縮性フィルム(以下シユリンクフィルムという)は、低密度ポリエチレン(以下LDPEという)系、ポリプロピレン(以下PPという)系およびポリ塩化ビニル(以下PVCという)系のシユリンクフィルムが代表的なものであり、これらは被包装物を一旦常温(ルーズ)に包入(一次ラップという)した後、ホフトンネルを通過させるなどの方法で加熱し、フィルムを収縮(以下二次ラップという)させることによりタイトな包

に仕上げるものである。LDPE系フィルムは透明性がよく、収縮比が小さいばかりでなく、収縮温度が低い利点を有するものの熱収縮率-収縮温度曲線の傾きの立上りが大きい。即ち、ある温度（通常100℃前後）に達すると急激に大きき熱収縮率を有し、逆にその温度よりも5℃でも低い場合には、極端に小さい熱収縮率しか持たない。また、大きな熱収縮率を常に与えるために必要以上に温度を上げると、樹脂の酸化により劣化するという欠点があり、エポキシエマルの収縮コントロールが難しい。PP系シュリンクフィルムは熱収縮率-収縮温度曲線は、ゆるやかなものの、通常の収縮包材に必要な熱収縮率（少なくとも、縦、横方向の一方が30〜50%）を得るための温度（以下、適正収縮温度という）が高いという欠点がある。PVC系シュリンクフィルムは、熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかであり、また適正収縮温度も低温であり、可塑剤の添加量により可成りの巾で変えることが可能である。

適正収縮温度については、一般に低い方が被包

特開53-75278の

被包材に対する、熱の衝撃を抑えることができるので好ましく、特に熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかなものは、エポキシエマルの収縮コントロール巾を広くできるので好ましい。

特に、この特性を有するシュリンクフィルムは二次ラップ時の後発火および収縮不足による被包物の包材ミスがないことより、実用上具備すべき非常に大きな特性を有したシュリンクフィルムとなる。本発明者らは、このような観点より鋭意検討した結果、融点（100℃で測定される。以下同じ）が高くなる樹脂をブレンドし、押出機より挤出して、シート又はチューブを作り、これにイオン化放射線を照射処理させて、融点の低い方の樹脂の耐熱温度を上げた後、次いで、加熱延伸して成形させ、製品フィルムとすることにより透明性の良好さ、収縮能力の大きいしかも熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかかつ適正収縮温度が、融点の高い樹脂のシュリンクフィルムのそれよりも相対的に低いという特性を有するフィルムを得ることが出来ることを見出したものである。

る。

融点が高くなるという場合の上限は、特に限定はしないが、ポリオレフィン系樹脂では、PPが最も高く（例えば165℃）、ポリエチレン含量の多いエチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAという）が最も低い（例えば約90℃）。この組合わせの場合、70〜85℃程度の融点差があるが、実用上はこの程度の温度差でも十分効果をもたらし得ることが出来る。融点の差が小さい場合についても、その違いの範囲内において熱収縮率-収縮温度曲線の傾きをゆるやかでできるがその差が、より小さい場合には実用上の効果が小さいので10℃は少なくとも必要であつて、必要の範囲内で、ブレンドすべき樹脂を選ばなければならない。本発明に用いられる樹脂は、LDPE、高密度ポリエチレン（以下HDPEという）、PP、EVA、アイソノマー樹脂（以下IBという）、シクロオクタタタキ1、エーボリブジエン（以下PBという）、エチレンと他のオレフィンとの例えばエチレンと50%以上を含むプロピレン、ブ

タンの共重合体及びエチレン-エチルアクリレート共重合体である。

ブレンドする場合は、融点の高い樹脂を全樹脂量の多くても50重量%以下、好ましくは10重量%以下の割合でブレンドする。これは、フィルムが収縮する場合は、融点の高い方の樹脂の伸びを、より多く与えるためである。一方、ブレンド割合の最低限は5重量%程度であるが、あまり少ないとブレンドの効果が得られず融点の低い樹脂のみの熱収縮率-収縮温度曲線と大差がなくなるため、通常、10重量%程度以上である。即ち、高融点樹脂と低融点樹脂との重量比は10〜4.9対9.9〜3.5である。

ブレンド樹脂の抽出は、通常の抽出機を用いて、所収するシート又はチューブを成形して、イオン化放射線を照射し、次いで延伸して成形させた製品フィルムとする。この場合、シート又はチューブの厚さはイオン化放射線を均一に照射できるようにするであらばよく、延伸倍率と延伸後のフィルム厚みにより決まるものであるが、通常100〜350%

ムが、取扱上も両側面を均一に行う上からも適
当である。押出温度は、樹脂の種類及びマルチ
シデックス（以下MISという）の大小によつて適
当に選ばれ、融点の高い樹脂に合わせておぶ。
イオン化放射線の照射量は、後記する調定値に使
つて調定したゲル分率で没入すが、本発明の効果
を顕現させるためには、10～80%の範囲内が
適当である。なお、ゲル分率は得るP-ケンレン
で試料を抽出し、不純物成分の割合を次式により
表示したものである。

$$\text{ゲル分率(\%)} = \frac{(\text{P-ケンレン抽出液の重量} - \text{抽出された重量})}{(\text{P-ケンレン抽出液の重量})} \times 100$$

ゲル分率が低すぎると、設定した延伸が出来ない。
これは融点の低い方の樹脂の耐熱性が、十分にあ
がついていないためと思われる。また、ゲル分率
が高すぎると延伸の際、延伸/倍率が大きくとれ
ないことから、本発明の効果を顕現させるため
は、上記した10～80%の範囲が適当である。
延伸加熱温度は、融点の低い方の樹脂の融点より

特開昭53-75278(3)

5℃以上、融点の低い方の樹脂の融点と同じか、
それ以下の温度が適当である。この範囲より低く、
ても延伸は出来るが安定な延伸は難しい。一方、
この範囲より高い温度では延伸は安定にできるも
の、フィルムに十分な配向がつかず、その結
晶、収縮応力の大きいシュリンクフィルムは得難
い。従つて、延伸温度は、融点の低い方の樹脂の
融点以下が望ましい。延伸は延伸方向（以下MD
という）、横方向（以下TDという）に行うが、
少なくとも一方向に5倍以上行うことにより十分
な配向をかけることができる。この場合、延伸を
開始してからなるべく早く融点の低い樹脂の融点
よりも5℃以下に冷却することが必要である。好
しくは50秒以内で冷却することが望ましい。延
伸倍率は一方向に1.5倍程度までとることができ
るが、シート又はチューブの厚さと製成フィルム
の厚さの相関係及びMD又はTDの延伸倍率のとり
方により適宜に選ばれよいが、通常、一方向1.0
倍以下程度で十分目的を達することができる。得
られるフィルムの機械的物性は、無延伸フィルム

の一般物性と同等の効果が得られており、未
延伸延伸フィルムに比べて、引張破断強度は、4
倍以上になり、引張破断伸びは1/4～1/8程度まで
抑えることができる。透明性は、ブレンドする樹
脂の種類により異なるが、少なくとも未延伸のフィ
ルムに比べて、格段に良くなる。このことは、美
観フィルムの特徴であり、特公開37-10893
号公報あるいは、英特許第992,987号明細
書等に述べられている効果と同じである。しかし
ながら、これらの方法で得られるフィルムは、前
述した様な熱収縮率-収縮温度曲線の値の立ち
上がりが大きく、本発明のように、その傾きを、
任意にコントロールすることはできない。本発明
のポリマーブレンドを行うに際し、融点の高い樹
脂は、その融点が大巾に違つていても、必要に応
じて2種以上混合して用いてもよく、その割合は、
目的に応じて任意である。しかしながら、融点の
低い方の樹脂に対する、融点の低い方の樹脂のブ
レンド割合は、前述の如く、好ましくは全樹脂中
10～45重量%の範囲で選ばなければならぬ。

プラスチックの加工で、通常用いられる少量の
酸化剤や収縮剤、すなわち成炭化剤、熱安定剤、
荷重増進剤、ブロッキング防止剤、スリッパ剤、
顔料着色剤、防曇剤、粘着付与剤等が、本発明の
シュリンクフィルムの製造に際して用いられるこ
とができる。本発明のシュリンクフィルムは、
PE系シュリンクフィルム、PP系シュリンクフ
イルム、PVC系シュリンクフィルムと同様の用
途に用いることができることは言うまでもない。
即ち、物品の包装、カバー、ディスプレイ効果、
保護、保存効果、等を目的として用いられる。こ
れらは、通常、少なくとも円筒状か、袋状シール
して用いられるが、本発明のシュリンクフィルム
は、ブレンドする樹脂の融点値が20℃以上違つ
たものは単にオーバーラップして、ホットシール
を施すだけで、即ち一次ラップでは、破れシ
ルしなくても、二次ラップすることにより、二次
ラップの工程で、融点の低い方の樹脂の融点
温度より高い温度条件になると、フィルム両面は一

トレーンでなる解像を有している。

以下に実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1

疎液ビニル含量 10 重量% の EVA (MI = 1.0 融点 92℃) と HDPB (MI = 1.0 密度 = 0.950 融点 126℃) を 7 対 3 の割合でブレンドし、 $L/D = 2.0$ の 4.5mm 押出機に環状ダイを取り付け、ダイ温度 220℃ で、チューブ状に押出し、ダイより 150mm 下方に水冷リングを取り付け、水にてチューブを急冷し、空温引取機で引き取り、直径 500mm、長さ 500mm のチューブを成膜した。このチューブをフラットにし、電子線照射装置 (日新ハイベルテック社製) で、500kV - 25mA の条件で、ゲル分率が 55% になるように、約 2 回づつ照射した。この条件で照射後は、1.6メガラッドであった。この照射後としたチューブを、内径 150mm、長さ 800mm の密閉加熱炉に 4mm/min の速度で送り込み、炉の下端から、1200mm の所にセフトしたニプロールで 20mm/min の速度で引き取る。即ち MD

特開 2003-75278 (4)

倍率 (以下 DUR という) が 5 倍である。加熱の場合は、加熱炉出口のチューブ温度が 100℃ になるように加熱する。引取ニプロールの上端には、開口部、45°、長さ 400mm、1本あたりのロール径 40mm よりなるデフレクターが取り付けられており、また炉の下端より 500mm のところに、内径 400mm のエアリングが取り付けられている。加熱されたチューブは、エアガンを用いて空気を注入し、チューブをふくらます。ふくらんだチューブ (以下ベブルという) は、エアリングからの空気でより冷却され、デフレクターでベブルをフラットにし、ニプロールにより引き取る。このときのベブルの直径が 550mm になるようにエアを注入した。すなわち、DUR 倍率 (以下 DUR という) は 7 倍である。また、ニプロールに入るときのフィルムの温度は 65℃ であった。得られたフィルムは厚さ約 1.4μm でその特性を図 1 に示した。また、熱収縮率・収縮温度曲線は図 2 のとおりである。一方、上記と全く同様の条件で EVA のみのフィルムを作り、物理・熱収

縮率・収縮温度曲線を図 1 及び図 2 に示した。図 1 からわかるように、ブレンドフィルムは熱収縮率・収縮温度曲線の傾きが著しくゆるやかになっている。図 2 図では MD の熱収縮率・収縮温度曲線を示したが、CD についても同様の傾向であった。

表 1 表

	引張強さ (MPa)		引張延伸率 (%)		引張弾力 (g/cm ²)		伸び率 (%)
	MD	CD	MD	CD	MD	CD	
ブレンドフィルム	10.2	11.4	110	95	110	170	0.9
EVA のみのフィルム	9.8	10.3	140	120	110	190	0.8

実施例 2 ～ 5、比較例 1 ～ 2

実施例 1 と同様の方法、条件でポリマーのブレンド割合のみをかえて実施した。ブレンド割合は図 2 表の通りであり、ゲル分率は実施例 2 は 62%、実施例 3 は 52% であった。得られた熱収縮率・収縮温度曲線は、図 2 表に示した通りである。

図 2 表からわかるように、HDPB の混合量が 5 重量% 以下であればその効果はなく、図 1 表の EVA のみのフィルムと同じになり、また 50 重量% 以上では EVA の効果がなくなる。

表 2 表

	EVA (%)	HDPB (%)
実施例 2	90	10
" 5	60	40
比較例 1	95	5
" 2	50	50

実施例 4 ～ 6

疎液ビニル含量 10 重量% の EVA (MI = 1.0 融点 92℃) と PP (MFR_{230℃} = 8 密度 = 0.90 融点 165℃) を 5 対 5 の割合でブレンド割合でブレンドし、実施例 1 と同様の押出機を用いて、ダイ温度を 240℃ に設定して、直径 500mm、長さ 400mm のチューブを成膜し、電子線照射装置にて、1.5メガラッド照射した。照射後のゲル分率

は実施例4は5.5倍、実施例5は4.8倍、実施例6は4.4倍であつた。Cの原料を備したチューブを実施例1と同じ延伸装置にて加熱炉出口のチューブ温度が140℃になるように加熱して、実施例1と同様の操作にて、 $T_{DR} = 6$ 倍、 $D_{DR} = 4$ 倍で2軸延伸を行った。フィルム厚みは17μmで、その物性は第4図に示し、熱収縮率-収縮温度曲線は第5図に示した。

第 3 図

	EVΔ(%)	FF(%)
実施例4	90	10
5	80	20
6	70	30

の場合にブレンドし、押出温度200℃でチューブを成形し、原料温度80℃で加熱炉出口のチューブ温度130℃以外は、実施例1と同様の方法で2軸延伸を行った。なお、原料後のゲル分率は4.8倍であつた。熱収縮率-収縮温度曲線を第5図に示した。

4 図面の簡単な説明

図はどれも熱収縮フィルム、の熱収縮率と収縮温度との関係を示すもので、第1図、第2図は本発明に用いられる混合樹脂と単独樹脂とのグラフ的比較を示す図、第3図、第4図及び第5図はどれも本発明の実施例のグラフ図である。

代理人 三 宅 正 夫

特開昭53-75278(5)

第 4 図

	引張強新強度 (kg/cm ²)		引張延伸率 (%)		熱収縮率 (%/mm ²)	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD
実施例4	11.9	8.6	115	155	140	100
5	8.5	6.0	100	155	150	100
6	9.0	6.0	84	235	160	90

実施例7

メタクリル酸含量20%、中和度40モル%のMAタイプのIR(MI=0.9、融点87℃)とHDPB(MI=1.0、密度=0.95、融点124℃)を6対2のブレンド割合でブレンドし、パイ温度200℃、加熱炉出口のチューブ温度110℃以外は、実施例1と同じ条件で成膜した結果、第4図に示す熱収縮率-収縮温度曲線のフィルムを得た。なお、原料後のゲル分率は5.5倍であつた。

実施例8

シラキオキナチク1.2ポリブタジエン

(MFR_{180℃} = 5 融点80℃)とPE(MFR_{230℃} = 8 密度=0.90 融点14.5℃)とを7対3

特開昭53-75278(5)

